

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

000833546

WPI Acc No: 1971-75259S/ 197147

**Catalyst for polyester prodn**

Patent Assignee: UNITIKA LTD (NIRA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 71040711	B					197147 B

Priority Applications (No Type Date): JP 6749138 A 19670731

Abstract (Basic): JP 71040711 B

Polyalkylene terephthalate, or polyester consisting of polyalkylene terephthalate mainly from lower alkyl ester of terephthalic acid and alkylene glycol, bis-w-hydroxy lower alkyl ester of terephthalic acid or these compounds and at least one other component is produced using as catalyst a chelate compound of aluminium selected from diketone salt, oxyamine salt, hydroxyketone salt, keto-acid salt, oxyacid salt and amino acid salt of aluminium in the ratio of  $1 \times 10^{-5}$  is approx.  $1 \times 10^{-3}$  mol to 1 mol. of raw material ester.

Title Terms: CATALYST; POLYESTER; PRODUCE

Derwent Class: A23

International Patent Class (Additional): B01J-000/00; C07C-000/00;  
C08G-000/00

File Segment: CPI

O 08 g

26 D 6

O 07 c

16 O 61

B 01 j

16 O 613

13(9) G 42

## ⑩特許公報

昭46-40711

⑭公告 昭和46年(1971)12月 1日

発明の数 1

(全3頁)

1

## ⑮ポリエステル製造法

①特 願 昭42-49138

②出 願 昭42(1967)7月31日

③発 明 者 小林文夫

京都市伏見区向島津田町95

同 松倉計夫

奈良市横領町291の19

同 畠田耕右

宇治市宇治琵琶16

同 井田宏明

宇治市宇治戸の内33

④出 願 人 ユニチカ株式会社

尼崎市東本町1の50

代 理 人 弁理士 秋山礼三

## 発明の詳細な説明

本発明はポリエステルの製法に関するものであり、特にテレフタル酸の低級アルキルエステルとグリコール、あるいはテレフタル酸のビス- $\omega$ -ヒドロキシ低級アルキルエステル、あるいはこれらと少なくとも一種の他の第三成分とから高重合度のポリエステルを製造する際に新規な触媒としてアルミニウムのキレート化合物を使用することを特徴とするポリエステルの製造法に係るものであり、その目的は高重合度で着色のないポリエステルを短時間で製造することにある。

ポリエステル、特にテレフタル酸を主成分とするポリエステルおよび共重合ポリエステルは現在工業的に大量に製造されており、繊維およびフィルムなどとして広く用いられている。

一般にこれらポリエステル特にポリエチレンテレフタレートはテレフタル酸の誘導体とエチレングリコールとからエステル交換反応によってビス- $\beta$ -ヒドロキシエチルテレフタレートまたはその低重合体を得る第一段階と、これを更に重縮合させる第二段階とから成っており、第一段階は比較的低温で行なえるが、第二段階の重縮合

2

反応はかなり高温下の苛酷な条件で行なう必要がある。したがって重縮合反応時には副反応が起りやすく、往々にして分解現象が観察されるものであり、これら有害な副反応は触媒の種類に依存するところが大きいことが知られている。すなわち触媒の選択は非常に限られたものとなるのであつて、このようなことは特に高重合度のポリエステルの製造の対象とした場合に重大な問題となる。

本発明者らは、かかる観点より種々研究の結果アルミニウムのキレート化合物を触媒として使用すると高重合度で着色の無いポリエステルが容易に得られることを見出し本発明に到達したものである。

ポリエステル合成触媒としては、従来から多くの金属化合物が有用であるとして知られている。たとえばアンチモン、鉛などの酸化物、亜鉛、コバルト、マンガンなどの酢酸塩、有機チタネートなどが有効な触媒として多数の特許、研究報告などに表われている。

しかしアルミニウム化合物はこのような取り扱いを受けていないのであつて、たとえば酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミン酸アルカリ金属塩などを試みた報告がある程度であり、しかもその効果は上述の他の金属化合物に比較するとかなり劣るものであることが見い出されている。また特許明細書にはアルミニウム金属単量体を用いるものもあるが、これも実用上はほとんど問題にならない。

このように従来アルミニウム化合物がポリエステル合成触媒としてほとんど問題にされていなかったのは、一つにはアルミニウム化合物が本質的に触媒活性を有していないということと、大ていのアルミニウム化合物は反応系に難溶であるということによると考えられる。われわれはこの問題について鋭意研究を進めてきたところ、アルミニウム化合物でもキレート化合物とすることにより上記のような致命的問題点を解決することができると見出したのである。

3

すなわちアルミニウムのキレート化合物は反応系に溶解し、一般のアルミニウム化合物にみられるような不溶物を生ぜず、したがってノズルづまり、糸切れなどの不都合な事態を生ぜしめない。またアルミニウムのキレート化合物は反応系に可溶だけでなく、触媒活性が高く、高重合度の

ポリエステルの製造を可能ならしめるのである。このように本発明はポリエステル製造の触媒としてアルミニウムのキレート化合物を使用するところにあるが、ここでいうアルミニウムのキレート化合物としては、いわゆる分子内錯塩型のものがよく、たとえばアセチルアセトン塩のようなジケトン塩、オキシソロン塩のようなオキシアミン塩、サリチルアルデヒド塩のようなオキシケトン塩、ビルビン酸塩のようなケト酸塩、乳酸塩、サリチル酸塩などのようなオキシ酸塩、グリシン塩のようなアミノ酸塩などがよい。

これらのアルミニウムキレート化合物を触媒としてテレフタル酸の低級アルキルエステルとグリコール、あるいはテレフタル酸の低級アルキルエステルとグリコールおよび少なくとも一種の他の第三成分とから高重合度のポリエステルを製造する方法が本発明の特徴とするところであるが、またさらに他の方法によつて得られたジカルボン酸のビスグリコールエステル、あるいはオリゴマーたとえばビス- $\beta$ -ヒドロキシエチルテレフタレート

を主原料として高重合度のポリエステルを製造する際にも本発明の方法が有利に適用できることはいうまでもない。かかるアルミニウムのキレート化合物の使用量は原料エステル1モル当り $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルである。また目的に応じて他の公知の触媒を組み合わせることもよい。たとえば本発明におけるアルミニウムのキレート化合物はエステル交換反応の際には重縮合反応におけるほどの活性を示さないので、エステル交換反応を短時間で行なうためには公知のエステル交換反応触媒を使用するのが好都合であり、またこの場合、重縮合反応に移る際にリン化合物などを併用するのもよく、このような手段によりその効果をさらに高めることができるのである。

本発明になる触媒は特にテレフタル酸の低級アルキルエステルとグリコールとから、またはビス- $\omega$ -ヒドロキシアリールテレフタレートから、あるいはこれらと少なくとも一種の他の第三成分

4

とから高重合度で着色のないポリエステルを製造する際に有利に適用できるものであるが、ここでいう第三成分とはイソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸などの二塩基酸、 $P$ -オキシ安息香酸、オキシビバリン酸などのオキシ酸、プロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ペンタエリスリトールなどのポリオールなどを始め、アミノ酸、アミノアルコール、ジアミンその他添加剤などを総称するものである。

以上詳細に述べたように、本発明の触媒を使用することにより高重合度で着色のないポリエステルを極めて容易に製造することができる。さらに実施例について本発明の実施態様を説明するが、本発明がこれらに限定されるものでないことはいうまでもない。なお実施例中における固有粘度とは、フェノール50：四塩化エタン50混合物を溶媒として温度20℃で測定した値であり、ポリマーの色調は溶融時におけるものである。また各実施例におけるエステル交換反応の反応率は、いずれも98%以上であることをメタノール留出量より確認した。

#### 実施例 1

ジメチルテレフタレート1モル、エチレングリコール2モル、アセチルアセトンアルミニウム $2 \times 10^{-4}$ モル、酢酸マンガンを $1 \times 10^{-4}$ モルを蒸留塔のついた反応器に入れ、窒素雰囲気下で攪拌しながら180～210℃で5時間加熱した。エステル交換反応により生成したメタノールを除去し生成物を重縮合反応器に移し280℃に昇温しながら、次第に減圧し最終的に0.1mmHgとして攪拌しながら5時間重縮合せしめた。得られたポリマーはほとんど無色であり固有粘度は1.02であつた。

比較のためにアセチルアセトンアルミニウムの代りに公知触媒であるアルミニウム金属単体を等量使用して全く同様に反応させたところ、エステル交換反応、重縮合反応を通じてアルミニウム金属はほとんど溶解しないままに残留すること、また得られたポリマーの固有粘度は0.68であり、これは酢酸マンガ単独の場合とほとんど差がなく本発明におけるアルミニウムキレート化合物に比し著しい遜色が認められた。

#### 実施例 2

実施例1においてアセチルアセトンアルミニウ

5

6

ム  $2 \times 10^{-4}$  モルの代わりにサリチルアルデヒドアルミニウムを  $1 \times 10^{-4}$  モル使用したところ得られたポリマーはほとんど無色であり固有粘度は 0.99 であつた。

#### 実施例 3

ビス- $\beta$ -ヒドロキシエチルテレフタレート 1 モルにアセチルアセトンアルミニウム  $1 \times 10^{-4}$  モルまたはヒドロキシキノリンアルミニウム  $1 \times 10^{-4}$  モル、あるいはビルビン酸アルミニウム  $1 \times 10^{-4}$  モルをそれぞれ加えた各系について 283℃ で加熱しながら徐々に減圧し、真空度を 0.1 mm Hg 以下にまで上げて攪拌しながら 6 時間重縮合せしめた。得られたポリマーはいずれもほとんど無色であり固有粘度はそれぞれ 0.95, 0.97, 0.93 であつた。

#### 実施例 4

ジメチルテレフタレート 0.9 モル、P-( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)安息香酸メチル 0.1 モル、エチレングリコール 2 モル、酢酸亜鉛  $1 \times 10^{-4}$  モルを 190℃ で攪拌しながら 4 時間加熱して、生成するメタノールを除去したのち、250℃ で 30 分間加熱し過剰のエチレングリコールを留出させた。次いでアセチルアセトンアルミニウム  $3 \times 10^{-4}$  モルおよびリン酸  $1 \times 10^{-4}$  モルを加え、270℃ に昇温し徐々に減圧しながら最終的に 1 mm Hg 以下とし、5 時間重縮合せしめた。得られた共重合物はほとんど無色であり、固有粘度は 0.99、融点は 240℃ であつた。

#### 実施例 5

ジメチルテレフタレート 1 モル、エチレングリコール 2 モル、アセチルアセトンアルミニウム  $4 \times 10^{-4}$  モルを、蒸留塔のついた反応器に入れ、窒素雰囲気下で攪拌しながら 180~210℃ で 10 時間加熱した。エステル交換反応により生成したメタノールを除去し、生成物を重縮合反応器に移し 280℃ に昇温しながら、次第に減圧し最終的には 0.1 mm Hg として攪拌しながら 3 時

間 30 分重縮合せしめた。得られたポリマーはほとんど無色であり、固有粘度は 0.97 であつた。

#### 実施例 6

アセチルアセトンアルミニウム  $4 \times 10^{-4}$  モルのかわりにヒドロキシキノリンアルミニウム  $4 \times 10^{-4}$  モルを使用して、エステル交換反応時間を 9 時間とした以外、実施例 5 と同様にして得たポリマーは、ほとんど無色透明で固着粘度は、0.99 であつた。

#### 実施例 7

実施例 6 においてヒドロキシキノリンアルミニウム  $4 \times 10^{-4}$  モルの代わりにサリチルアルデヒドアルミニウム、サリチル酸アルミニウム、グリシンアルミニウム、ヒドロキシキノリンアルミニウム、ビルビン酸アルミニウムをそれぞれ  $6 \times 10^{-4}$  モル使用したところ、得られたポリマーはいずれもほとんど無色透明であり、固有粘度はそれぞれ 1.06, 1.03, 1.00, 1.07, 1.02 であつた。

#### 特許請求の範囲

1 テレフタル酸の低級アルキルエステルとアルキレングリコール、あるいはテレフタル酸のビス- $\omega$ -ヒドロキシ低級アルキルエステル、あるいはこれらと少なくとも一種の他の第 3 成分とから、ポリアルキレンテレフタレート、またはこれを主成分とするポリエステルを製造する際に触媒としてアルミニウムのジケトン塩、オキシアミン塩、オキシケトン塩、ケト酸塩、オキシ酸塩およびアミノ酸塩から選ばれたアルミニウムのキレート化合物を原料エステル 1 モル当り  $1 \times 10^{-5}$  ~  $1 \times 10^{-3}$  モル使用することを特徴とするポリエステルの製造法。

#### 引用文献

特 許 512328